
ODMĚRNÁ ANALÝZA

Redoxní titrace

Elektrochemie

- elektrochemie je část fyzikální chemie studující roztoky elektrolytů a děje na elektrodách do těchto roztoků ponořených
 - studuje tedy roztoky obsahující **nabitě částice – ionty**
 - pojmy elektroda, elektrolyt, elektrolýza, ion, anion, kation zavedl M. Faraday asi kolem roku 1830

Základní pojmy

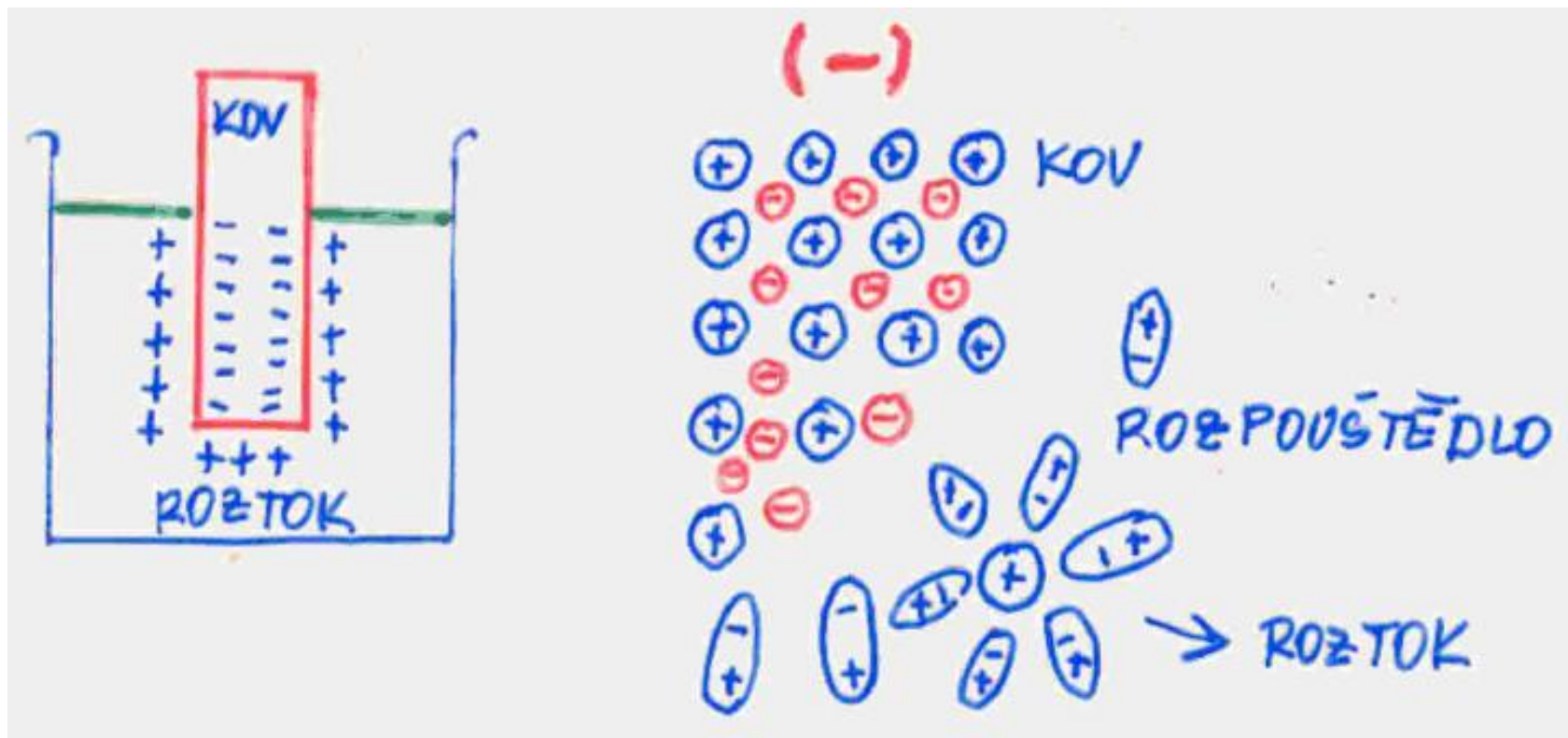
■ elektroda

- soustava tvořená vodivými vzájemně dotýkajícími se fázemi pevnými, kapalnými nebo plynými
- na fázovém rozhraní i uvnitř fází mohou probíhat reakce
- schopnost vést elektrický proud závisí na materiálu, z kterého jsou jednotlivé fáze tvořeny

■ měrný článek

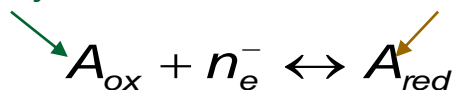
- skládá se ze dvou poločlánků – jeden je tvořen měrnou a druhý srovnávací elektrodou
- **elektromotorické napětí** EMN je dáno rozdílem potenciálu elektrod $E_1 - E_2$

Elektrodové potenciály



Nernstova rovnice

redukuje se



oxiduje se

$$K = \frac{a(A_{red})}{a(A_{ox}) \cdot a^n(e)}$$

oxidační činidlo

redukční činidlo

■ oxidačně-redukční pár (redoxní pár)

- analogie: Brønstedova teorie acidobazických reakcí

$$E = -\frac{RT}{F} \ln a(e) = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a(A_{red})}{a(A_{ox}) \cdot K} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a(A_{red})}{a(A_{ox})} + \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

standardní redukční potenciál (redoxní)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(A_{red})}{a(A_{ox})} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(A_{ox})}{a(A_{red})} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}}$$

$$E = E^f + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

E^f – formální redukční potenciál
(aktiv. koef., pH, komplexy)

Nernstova rovnice

■ Nernstova rovnice

- potenciál kovové elektrody ponořené do roztoku téhož kovu

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a(A_{ox})}{a(A_{red})} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log a(A_{ox})$$

A_{red} – tuhá fáze – kovová elektroda

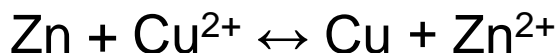
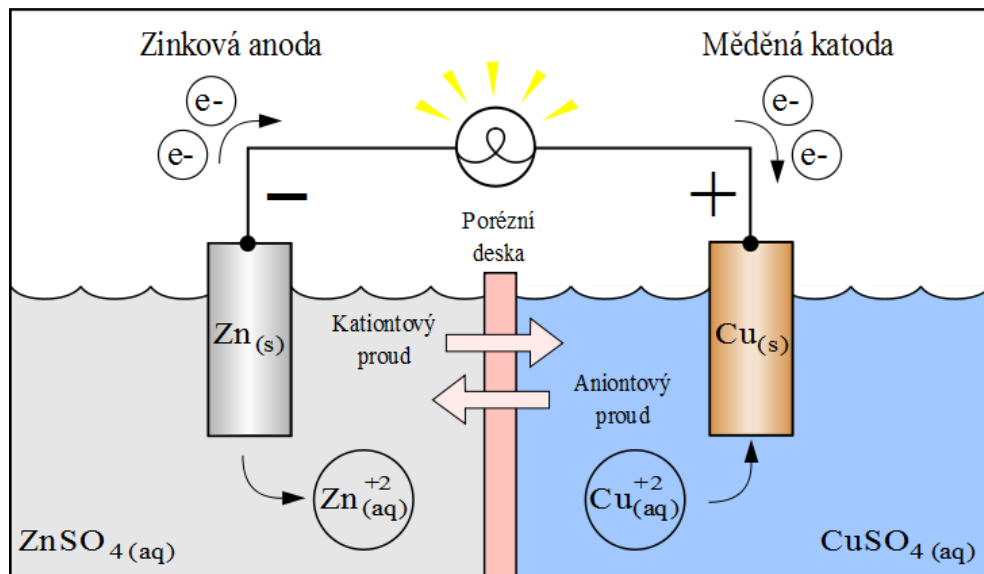
$$\underline{a(A_{red}) = 1}$$

$a(A_{red})$ – zahrnuta do standardního red. potenciálu



$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}] = E^0 + \underline{\frac{0,059}{n} \log c_M}$$

Galvanický člunek



$$E^0 = - 0,76 \text{ V redukční}$$



$$E^0 = + 0,34 \text{ V oxidační}$$

$$E = \text{EMN} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = + 0,34 - (-0,76) \text{ V} = \underline{1,10 \text{ V}}$$



$$E^0 = - 1,03 \text{ V redukční}$$



$$E^0 = - 0,76 \text{ V oxidační}$$

$$\text{EMN} = E_{\text{Zn}} - E_{\text{Mn}} = - 0,76 - (-1,03) = \underline{0,27 \text{ V}}$$

Elektrochemická řada napětí

- standard – vodíková elektroda

Li⁺/Li -3,05 V

K⁺/K -2,93 V

Ba²⁺/Ba -2,90 V

Sr²⁺/Sr -2,89 V

Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr³⁺, Fe²⁺,

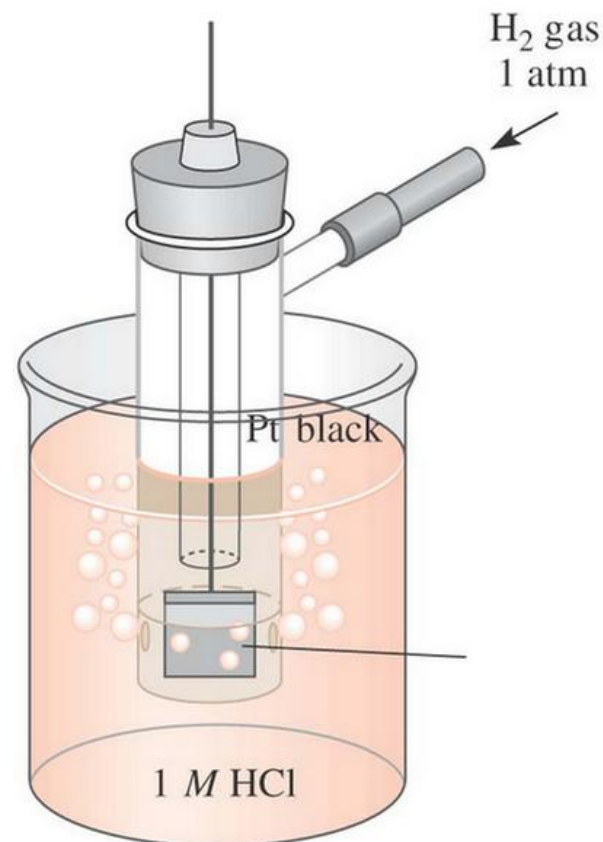
Cd, Tl⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, H₂,

Cu²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Au³⁺ (+1,5)

$$E_{Zn} = E_{Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \log C_{Zn}$$

$$E_{Cu} = E_{Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log C_{Cu}$$

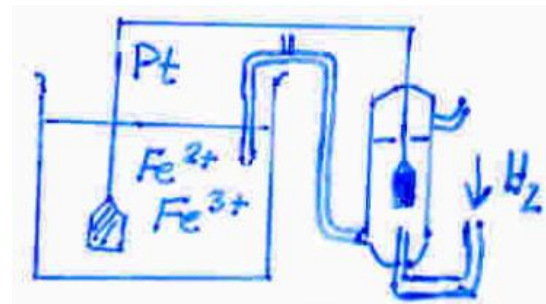
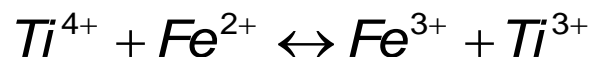
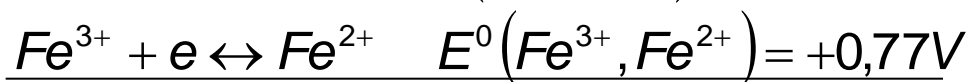
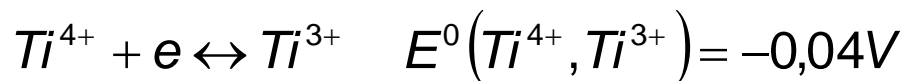
$$E = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{C_{Cu}}{C_{Zn}}$$



© 2004 Thomson/Brooks Cole

Petersova rovnice

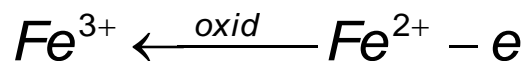
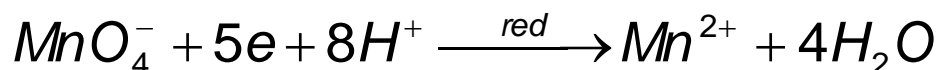
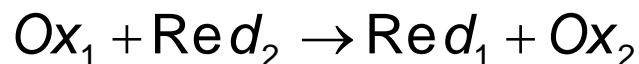
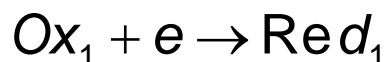
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$



Oxidačně-redukční titrace

■ oxidačně redukční titrace

- čím snáze se látka oxiduje (čím má menší afinitu k elektronům), tím silněji působí jako redukovadlo
- oxidační činidlo je tím silnější, čím snáze se redukuje



oxidačně-redukční pár (redoxní pár)

relativní: NO_2^- jako oxidovadlo s I^-

NO_2^- jako redukovadlo s MnO_4^-

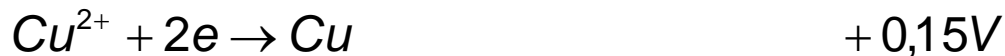
Oxidačně-redukční titrace

■ redukční potenciál

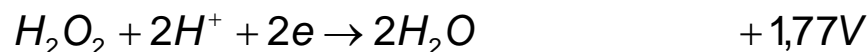
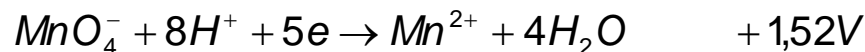
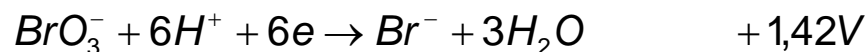
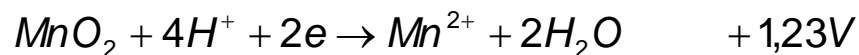
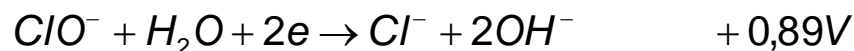
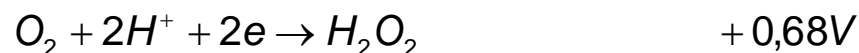
- je to potenciál elektrody z netečného kovu (Pt) ponořené do roztoku obsahujícího redoxní pár Ox/Red
- mezi elektrodou a roztokem – napětí – elektroda se nabije na určitý potenciál elektrony uvolněnými z látky o nižším oxidačním stupni → redukční (elektrodový) potenciál
- potenciál je tím zápornější, čím větší je tendence redukované formy látky Red odštěpovat elektrony tj. čím je látka silnějším redukovadlem

Oxidačně-redukční titrace

■ standardní redukční potenciály (25°C)



Oxidačně-redukční titrace



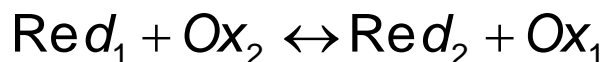
Oxidačně-redukční titrace

- titrační křivky Red_1 titrováno Ox_2
 - **1)** začátek titrace – jen Red_1 – potenciál nemá definovanou hodnotu

- **2)** do bodu ekvivalence $E = (E_0)_1 + 0,059 \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$

$$[\text{Ox}_1] = \frac{V \cdot c}{V_0 + V} \quad [\text{Red}_1] = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V_0 + V}$$

- **3)** v bodě ekvivalence $[\text{Ox}_1] = [\text{Red}_2]$ $\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]}$
 $[\text{Red}_1] = [\text{Ox}_2]$



$$E_{\text{ekv}} = E_1 = (E_0)_1 + 0,059 \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E_{\text{ekv}} = E_2 = (E_0)_2 + 0,059 \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

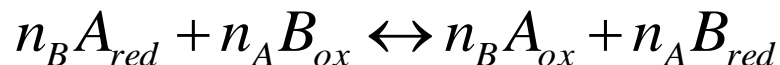
$$\underline{E_{\text{ekv}} = 0,5 \cdot ((E_0)_1 + (E_0)_2)}$$

Oxidačně-redukční titrace

- 4) za bodem ekvivalence

$$E = (E_0)_2 + 0,059 \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

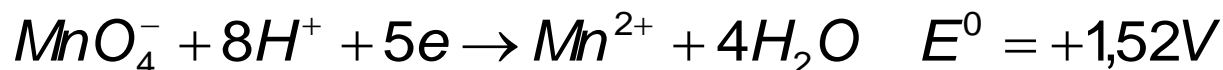
$$[Ox_2] = \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V_0 + V}, [Red_2] = V_0 \cdot \frac{c_0}{V_0 + V}$$



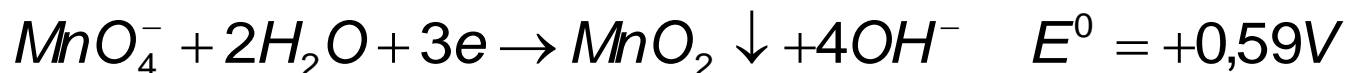
$$\underline{E_{ekv} = (n_A \cdot E_A^0 + n_B E_B^0) / (n_A + n_B)}$$

Oxidačně-redukční titrace

A) MANGANOMETRIE



$1\text{mol e} \cong 1/5\text{mol KMnO}_4$ kyselé prostředí



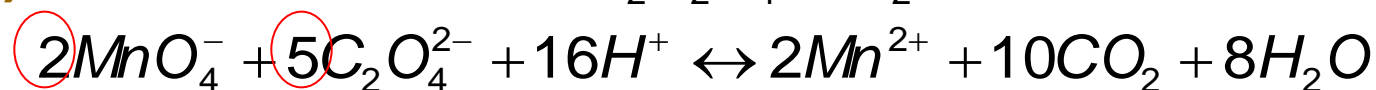
$1\text{mol e} \cong 1/3\text{mol KMnO}_4$

titrace bez indikátoru ($2 \times 10^{-6} \text{M}$ roztok KMnO_4)

odměrný roztok KMnO_4 : $0,02\text{M}$, rozklad: $\text{O}_2 + \text{MnO}_2$

Oxidačně-redukční titrace

■ 1) standardizace na $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$



$$1ml\ 0,02M\ KMnO_4 \cong 0,02\ mmol\ MnO_4^- \cong 0,05\ mmol\ C_2O_4^{2-} \approx \\ \approx 6,30\ mg\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$

$$0,5 - 0,6\ g\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow 100ml$$

20ml + 10ml 4M H_2SO_4 , $KMnO_4$ titrace nejdříve

1 ml $KMnO_4$, zahřát na 60°C, odbarvení, titrace do bodu ekvivalence

Oxidačně-redukční titrace

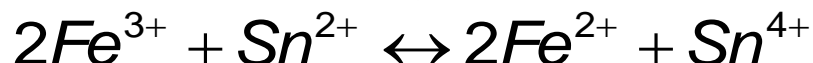
■ 2) stanovení Fe^{2+} a Fe^{3+} - soli

Fe^{2+} v prostředí $H_2SO_4 + H_3PO_4$

redukce Fe^{3+} na Fe^{2+} :

a) v Jonesově reduktoru: amalgam. Zn

b) chloridem cínatým

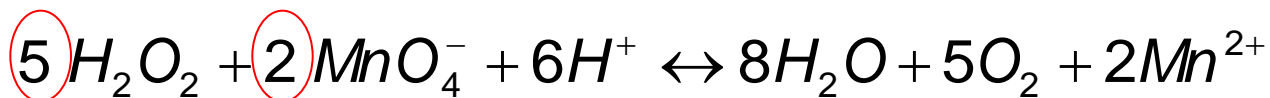


nadbytek Sn^{2+} se odstraní:



Oxidačně-redukční titrace

■ 3) stanovení peroxidu vodíku

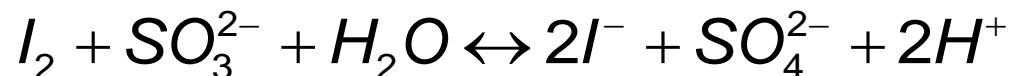


Oxidačně-redukční titrace

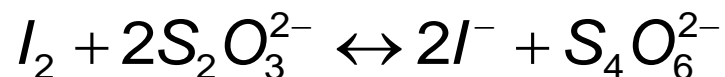
B) JODOMETRIE

- nižší E^0 než u ostatních oxidimetrických činidel → selektivní
- 2 skupiny metod:
 - a) přímé** – jód jako oxidační činidlo ve slabě kyselém nebo neutrálním prostředí

stanovení siřičitanu

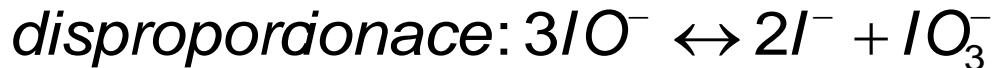
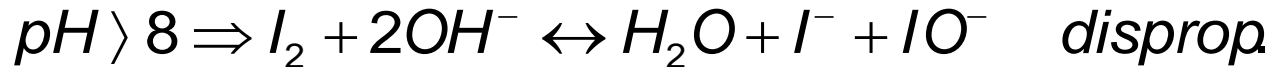


- b) nepřímé** – stanovované oxidační činidlo reaguje v kyselém prostředí s nadbytkem jodidu a volný jód se titruje odměrným roztokem thiosíranu



Oxidačně-redukční titrace

- roztoky jodu i thiosíranu jsou nestálé



- kyselé prostředí: $O_2 + 4H^+ + 4I^- \leftrightarrow 2I_2 + 2H_2O$

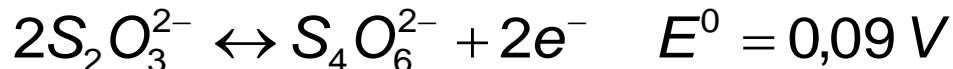
- sluneční světlo \rightarrow hnědé lahve

- **jód** – těkavý a málo rozpustný $\rightarrow I_2 + KI$



- **thiosíran**: v neutr. nebo slabě kys. prostředí

oxidace na tetrathionan



- příliš kyselé prost. $\rightarrow S_2O_3^{2-} \leftrightarrow SO_3^{2-} + S^0$

- alkalické prostředí $\rightarrow S_2O_3^{2-} + 10 OH^- \leftrightarrow 2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8e^-$

Oxidačně-redukční titrace

■ indikace ekvivalenčního bodu

- vodné roztoky jodu jsou zbarvené žlutě – málo výrazné
- I_2 v KI + škrobový maz → adsorpce I_3^- na škrob → modré zbarvení

□ činidla:

roztok jodu 0,05M \approx 6,5 g I_2 + 13,5 g KI v 18 H₂O

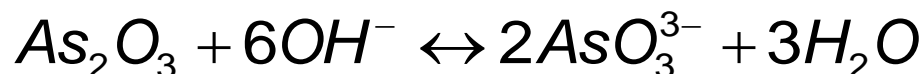
roztok škrobu 4g/l + 10 mg HgI₂ (desinfekce)

As₂O₃ – základní látka

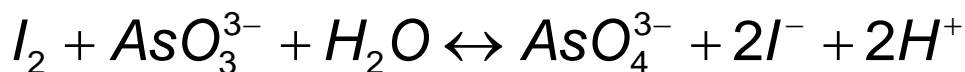
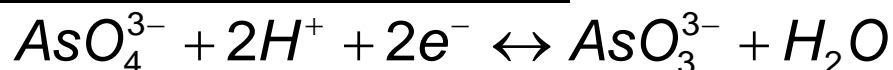
Oxidačně-redukční titrace

■ 1) standardizace odměrného roztoku jodu

As₂O₃ vysušit, 0,25 g As₂O₃ + 5 ml/ 2M NaOH →



zneutralizuje se na FFT 5 ml HCl, přidá se 1-2 g pevného NaHCO₃, 1 ml roztoku škrobu a titrace 0,05M roztokem I₂ do slabě modrého zbarvení



$$1\text{mol e} \cong \frac{1}{4}\text{mol As}_2\text{O}_3 \cong \frac{1}{2}\text{mol AsO}_3^{3-}$$

$$1\text{ml } 0,05\text{M roztok I} \cong 0,05\text{mmol I} \cong 0,025\text{mmol AsO}_3^{3-} \cong \\ \cong 0,0125\text{mmol As}_2\text{O}_3 \cong 2,47\text{mg As}_2\text{O}_3$$

Oxidačně-redukční titrace

- vliv pH na redukční potenciál arsenitan/arseničnan

$$E = 0,56 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] [\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]} = 0,56 + \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{\text{AsO}_4^{3-}}{\text{AsO}_3^{3-}} \right] - \underline{0,059 \text{ pH}}$$

$$E^0 = 0,54 \text{ V } I_2 / 2I^-$$

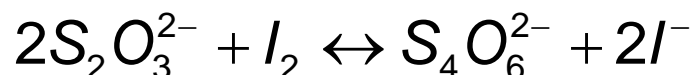
- v silně kyselém prostředí je redukční potenciál $\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{IV}}$ vyšší než redukční potenciál systému jód/jodid → probíhá oxidace jodidu arseničnanem
- v neutrálním roztoku má vyšší hodnotu red. pot. systém jód/jodid → oxiduje se As^{III} jódem; aby oxidace As^{III} jódem probíhala kvantitativně, je třeba neutralizovat H^+ přídatkem NaHCO_3

Oxidačně-redukční titrace

■ 2) standardizace odměrného roztoku thiosíranu

0,05M roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,18 \text{ g/mol}$

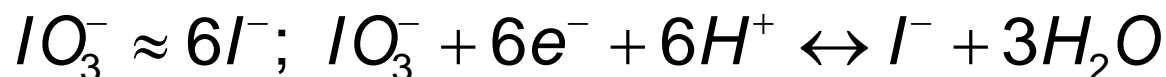
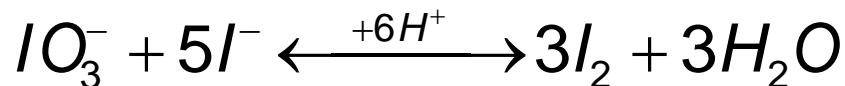
$1 \text{ mol } e \approx 1 \text{ mol } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



- příprava: 12,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,1 g $\text{NaHCO}_3 \rightarrow$ 1l vody + 1ml CHCl_3 – baktericidní stabilizace
- standardizace na jodičnan: KIO_3 (214,01 g/mol)

0,2 g KIO_3 (1mmol) do 100 ml H_2O , 20 ml alikvot do titrační baňky \approx 0,05M KIO_3 , přidá se 1 g KI (nebo 10 ml 10%-ního roztoku KI) + 10 ml HCl (2M) a titrace 0,05M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pak škrob, odbarvení modré

Oxidačně-redukční titrace



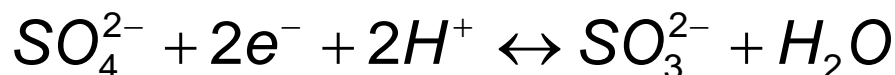
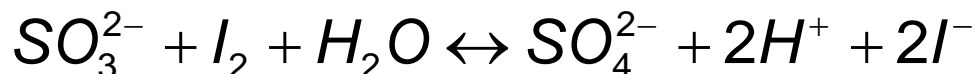
$$1 \text{ mol } e \cong \frac{1}{6} \text{ mol } KIO_3$$

$$1 \text{ ml } 0,05 \text{ M } I \cong 0,05 \text{ mmol } I \cong \frac{1}{6} (0,05) \text{ mmol } IO_3^- \cong \\ \cong 1,78 \text{ mg } KIO_3$$

Oxidačně-redukční titrace

■ 3) stanovení siřičitanů

- zpětná titrace: do roztoku jodu (odměrného) se přidá pevný vzorek obsahující siřičitan
- hnědý roztok (vyloučený jód) se titruje po přidání škrobového mazu thiosíranem



$$1\text{mol e} \cong \frac{1}{2}\text{mol SO}_3^{2-}$$

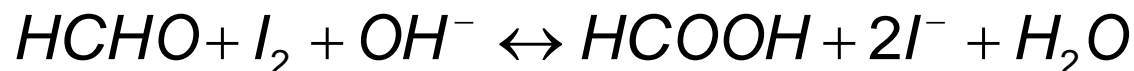
$$1\text{ml } 0,05\text{M I} \cong 0,05\text{mmol I} \cong 0,025\text{mmol SO}_3^{2-} \cong$$

$$\cong 0,025\text{mmol Na}_2\text{SO}_3 \cong 3,15\text{mg Na}_2\text{SO}_3 \cong 1,6\text{mg SO}_2$$

Oxidačně-redukční titrace

■ 4) stanovení formaldehydu

- retitrace



$$1 \text{ mol } e \cong \frac{1}{2} \text{ mol } HCHO$$

$$1 \text{ ml } 0,05 \text{ M } I \cong 0,05 \text{ mmol } I \cong 0,025 \text{ mmol } HCHO \cong 0,75 \text{ mg}$$

- nezreagovaný jód se titruje thiosíranem

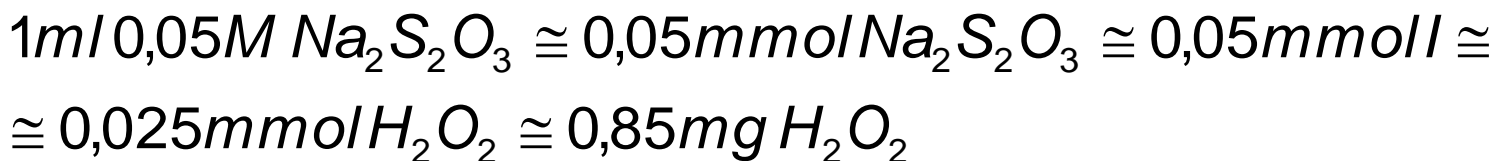
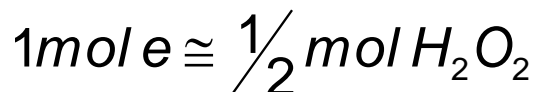
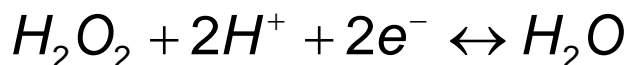
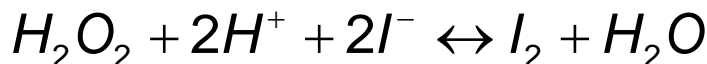
Oxidačně-redukční titrace

■ 5) stanovení peroxidu vodíku

- peroxid vodíku s jodidem, katalýza molybdenanem amonným

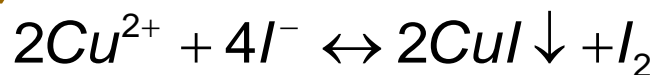


I₂ se titruje Na₂S₂O₃



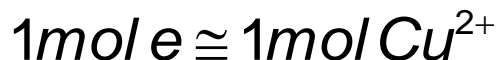
Oxidačně-redukční titrace

■ 6) stanovení mědi



a) způsobeno změnou hodnoty redukčního potenciálu tvorbou nerozpustného CuI → zvýšení aktivity Cu^{2+} a také zvýšení hodnoty redukčního potenciálu až nad hodnotu I_2/I^-

b) zvýšena koncentrace I^- (posun doprava) snižuje hodnotu redukčního potenciálu I_2/I^-



uvolněný jód se titruje thiosíranem